

## JP2000247021

Publication Title:

INK JET RECORDING MEDIUM

Abstract:

Abstract of JP2000247021

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording medium which is excellent in terms of brightness especially in a white paper part and a printed part, print density, ink absorbability, a recorded image quality or the like as suitability for ink jet recording and further, is of high surface strength. SOLUTION: A recording sheet has one or more recording layers formed on a substrate. In this case, any one of the recording layers contains a cationic copolymer containing a silanol group and a tertiary amino group or a quaternary ammonium base, and fine silica particles consisting of primary particles whose average particle size is 3-40 nm, and secondary particles whose average particle size is 10-500 nm. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-247021  
(P2000-247021A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		D 2 1 H 19/32	2 H 0 8 6
D 2 1 H 19/32		19/36	A 4 L 0 5 5
19/36		27/00	Z
27/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
		審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)	

(21) 出願番号 特願平11-56837

(22) 出願日 平成11年3月4日 (1999.3.4)

(71) 出願人 000127298

王子製紙株式会社  
東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 鈴木 行

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製  
紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 砂川 寛一

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製  
紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 浅野 晋一

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製  
紙株式会社東雲研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録体

(57) 【要約】

【課題】特に白紙部および印字部の光沢、印字濃度、インク吸収性、記録画質等のインクジェット記録適性に優れ、さらに表面強度に優れたインクジェット記録体を提供するものである。

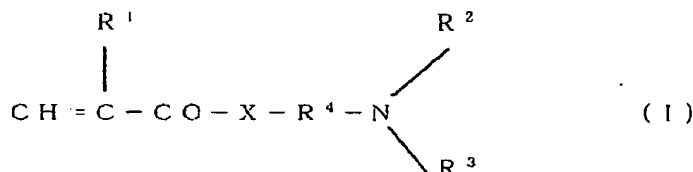
【解決手段】基材上に記録層を1層以上設けたインクジェット記録用紙において、いずれかの記録層が、シラノール基及び第3級アミノ基若しくは第4級アンモニウム塩基を含有するカチオン性共重合体、並びに1次粒子の平均粒子径が3 nm以上40 nm以下で且つ2次粒子の平均粒子径が10 nm以上500 nm以下であるシリカ微細粒子を含有することを特徴とするインクジェット記録体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に記録層を1層以上設けたインクジェット記録用紙において、いずれかの記録層が、シラノール基及び第3級アミノ基若しくは第4級アンモニウム塩基を含有するカチオン性共重合体、並びに1次粒子の平均粒子径が3 nm以上40 nm以下で且つ2次粒子の平均粒子径が10 nm以上500 nm以下であるシリカ微細粒子を含有することを特徴とするインクジェット記録体。

【請求項2】カチオン性共重合体が、(a)重合性ビニル単量体60～99重量%、(b)分子中に第3級アミノ基又は第4級アンモニウムを有するビニル単量体0.5～20重量%、および(c)エチレン性不飽和シラン単量体0.5～20重量%、を共重合させてなることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録体。

【請求項3】前記いずれかの記録層が、インクが付与される側の層(上層)であり、且つキャスト方式で形成されてなる請求項1または2記載のインクジェット記録



(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示し、 $X$ はO(酸素原子)又はNH基を示し、 $R^4$ は炭素数2～5のアルキレン基を示し、水酸基を置換基として有していてもよい。)で表されるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートおよびジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド、並びにそれらの第4級アンモニウム塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のインクジェット記録体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用紙に関し、特に白紙部および印字部の光沢および表面強度に優れ、インクジェット記録適性に優れたインクジェット記録用紙に関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンタによる記録は、騒音が少なく、高速記録が可能であり、かつ多色化が容易なために多方面で利用されている。インクジェット記録用紙としては、インク吸収性に富むように工夫された上質紙や、表面に多孔性顔料を塗工した塗工紙等が適用されている。ところで、これらの用紙はすべて表面光沢の低い、いわゆるマット調のインクジェット記録用紙が主体であるため、表面光沢の高い、優れた外観を持つインクジェット記録用紙が要望されている。一般に、表面

体。

【請求項4】前記カチオン性共重合体を含有する記録層が前記シリカ微細粒子を含む顔料を含有し、全顔料100重量部に対して、前記カチオン性共重合体を10～100重量部含有することを特徴とする請求項1、2または3記載のインクジェット記録体。

【請求項5】(a)重合性ビニル単量体が、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、及びアルキル基の炭素数が1～18の範囲にある(メタ)アクリル酸アルキルエステル類よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、カチオン性共重合体を含有することを特徴とする請求項2、3または4記載のインクジェット記録体。

【請求項6】前記カチオン性共重合体が、第3級アミノ基若しくは第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性単量体をその構成単量体として含み、該カチオン性単量体が一般式(I)

## 【化1】

光沢の高い用紙としては、表面に板状顔料を塗工し、さらに必要に応じてカレンダー処理を施した高光沢を有する塗工紙、あるいは湿潤塗工層を鏡面を有する加熱ドラム面に圧着、乾燥することにより、その鏡面を写し取ることによって得られる、いわゆるキャスト塗工紙が知られている。このキャスト塗工紙はスーパーカレンダー仕上げされた通常の塗工紙に比較して高い表面光沢とより優れた表面平滑性を有し、優れた印刷効果を得ることから、高級印刷物等の用途に専ら利用されているが、インクジェット記録用紙に利用した場合、種々の難点を抱えている。

【0003】すなわち、一般に従来のキャスト塗工紙は、例えばUS5275846号に開示されており、その塗工層を構成する顔料組成物中の接着剤等の成膜性物質がキャストコーターの鏡面ドラム表面を写し取ることにより高い光沢を得ている。他方、この成膜性物質の存在によって塗工層の多孔性が失われ、インクジェット記録時のインクの吸収を極端に低下させる。そして、このインク吸収性を改善するには、キャスト塗工層がインクを容易に吸収できるようにポーラスにすることが重要であり、そのためには成膜性を減らすことが必要となるが、成膜性物質の量を減らすことにより、結果として白紙光沢が低下する。以上の如く、キャスト塗工紙の表面光沢とインクジェット記録適性の両方を同時に満足させることは極めて困難であった。

【0004】上記問題を解決する方法として、顔料およ

び接着剤を主成分とする記録層を設けた原紙上に、エチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合させてなる40℃以上のガラス転移点を有する共重合体組成物を主成分とする塗工液を塗工してキャスト用塗工層を形成せしめ、該キャスト用塗工層が湿潤状態にある間に加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げることにより、優れた光沢とインク吸収性を兼ね備えるインクジェット記録用キャスト紙が得られることを本発明者等は見出した(特開平7-89220号公報)。

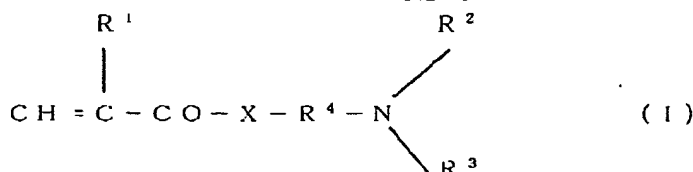
【0005】

【発明が解決しようとする課題】さらに本発明者等は、特定粒子径を有する微細シリカ二次粒子をキャスト塗工層に用いることにより、光沢と極めて優れた印字品位が得られることを見出した(特願平9-132021号)。上記技術により光沢と極めて優れた印字品位が得られるようになったが、高いインク吸収性を持たせるために、基材上の塗工層に多孔性顔料を含有させた結果、表面強度が低下し、様々な問題を招いてきた。例えば、インクジェットプリンターの搬送部に設置されている紙のピックアップロール等が光沢紙表面に当たると圧迫されることにより型が入り、損傷を受ける問題があった。このため、高品位なインクジェット記録画像を得ても、結果として画質が低下してしまう。また、光沢加工後の様々な後工程(印刷、断裁等)によって、一旦得られた光沢性が低下してしまい、これが印字画質の低下の原因となっていた。

【0006】本発明は、特に白紙部および印字部の光沢、印字濃度、インク吸収性、記録画質等のインクジェット記録適性に優れ、さらに表面強度に優れたインクジェット記録体を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は下記の態様を含む。



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示し、XはO(酸素原子)又はNH基を示し、R<sup>4</sup>は炭素数2～5のアルキレン基を示し、水酸基を置換基として有していてもよい。)で表されるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートおよびジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドか、並びにそれらの第4級アンモニウム塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載のインクジェット記録体。

【0008】[7]インクが付与される側の層(上層)

[1]基材上に記録層を1層以上設けたインクジェット記録用紙において、いずれかの記録層が、シラノール基及び第3級アミノ基若しくは第4級アンモニウム塩基を含有するカチオン性共重合体、並びに1次粒子の平均粒子径が3nm以上40nm以下で且つ2次粒子の平均粒子径が10nm以上500nm以下であるシリカ微細粒子を含有することを特徴とするインクジェット記録体。

[2]カチオン性共重合体が、(a)重合性ビニル単量体60～99重量%、(b)分子中に第3級アミノ基又は第4級アンモニウム塩基を有するビニル単量体0.5～20重量%、および(c)エチレン性不飽和シラン単量体0.5～20重量%、を共重合させてなることを特徴とする[1]記載のインクジェット記録体。

[3]前記いずれかの記録層が、インクが付与される側の層(上層)であり、且つキャスト方式で形成されてなる[1]または[2]記載のインクジェット記録体。

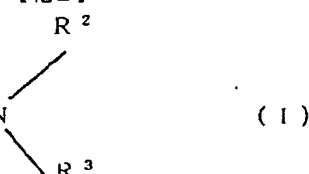
[4]前記カチオン性共重合体を含有する記録層が前記シリカ微細粒子を含む顔料を含有し、全顔料100重量部に対して、前記カチオン性共重合体を10～100重量部含有することを特徴とする[1]、[2]または[3]記載のインクジェット記録体。

[5](a)重合性ビニル単量体が、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、及びアルキル基の炭素数が1～18の範囲にある(メタ)アクリル酸アルキルエステル類よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、カチオン性共重合体を含有することを特徴とする

[2]、[3]または[4]記載のインクジェット記録体。

[6]前記カチオン性共重合体が、第3級アミノ基若しくは第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性単量体をその構成単量体として含み、該カチオン性単量体が一般式(I)

【化2】



の記録層と紙基材の間に、顔料および接着剤を含有する下塗り層を少なくとも1層設けたことを特徴とする

[1]～[6]のいずれかに記載のインクジェット記録体。

[8]基材に顔料および接着剤を含有する下塗り層を少なくとも1層設け、次に該下塗り層上に上層の記録層用塗工液を塗工し半乾燥した後、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げることを特徴とする[1]～

[7]のいずれかに記載のインクジェット記録体。

[9]半乾燥した上層の記録層用塗工液の固形分100重量部に対して水分を20～400重量部含む[8]記

載のインクジェット記録体。

【10】カチオン性共重合体が、エチレン性不飽和シラン単量体と分子中に第3級アミノ基又は第4級アンモニウム塩基を有するビニル単量体と炭素数1～6のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル50重量%以上からなるシェル層と、スチレン系単量体50～100重量%と炭素数8～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル0～50重量%からなるコア・シェル共重合体であることを特徴とする

【1】～【9】のいずれかに記載のインクジェット体。  
【0009】【11】基材上に記録層を1層以上設けたインクジェット記録用紙において、いずれかの記録層が、シラノール基を有する単量体及び第3級アミノ基若しくは第4級アンモニウム塩基を有する単量体を含む単量体を重合させたカチオン性共重合体、並びに1次粒子の平均粒子径が3nm以上40nm以下で且つ2次粒子の平均粒子径が10nm以上500nm以下であるシリカ微細粒子を含有することを特徴とするインクジェット記録体。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、基材上に、特定のシリカ微細粒子および特定のカチオン性共重合体を含有する塗工層を設けることにより、本発明の所望する白紙部および印字部の光沢、インクジェット記録適性、および表面強度に優れたインクジェット記録用紙が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明において、特定のシリカ微細粒子とは、シリカ微細粒子(実質的に2次粒子が主体)の平均粒子径が、10nm以上500nm以下であり、好ましくは10nm以上400nm以下であり、より好ましくは10nm以上300nm以下、更に好ましくは15nm以上150nm以下、最も好ましくは20nm以上100nm以下に調整される。シリカ微細粒子の2次粒子の平均粒子径が500nmを越えると、塗工層の透明性が低下し、塗工層中に定着された染料の発色性が低下し、所望とする印字濃度が得られない。また、2次粒子の平均粒径が極めて小さいシリカ微細粒子を使用すると、インキ吸収性が低下し、所望とする画像品位を得ることが出来ない。

【0011】また、シリカ微細粒子の1次粒子の平均粒子径は、3nm以上40nm以下に調整する必要がある、好ましくは5nm以上30nm以下、より好ましくは7nm以上20nm以下である。この1次粒子が3nm未満になると1次粒子間の空隙が著しく小さくなり、インキ中の溶剤や染料を吸収する能力が低下し、所望とする画像品位を得ることが出来ない。また、1次粒子径の平均が40nmを越えると、凝集した2次粒子が大き

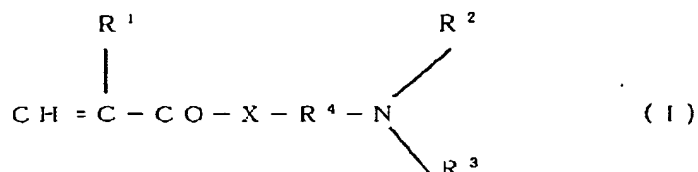
くなり、塗工層の透明性が低下し、塗工層中に定着された染料の発色性が低下し、所望とする印字濃度が得られない。

【0012】記録層に含まれるカチオン性共重合体は、第3級アミノ基若しくは第4級アンモニウム塩基及びシラノール基を含有するカチオン性共重合体であり、好ましくは、(a)重合性ビニル単量体60～99重量%、(b)分子中に第3級アミノ基又は第4級アンモニウム塩基を有するビニル単量体0.5～20重量%、および(c)エチレン性不飽和シラン単量体0.5～20重量%からなる単量体混合物を共重合させてなるカチオン共重合体である。重合性ビニル単量体(a)はカチオン性共重合体の基本的な主成分であり、該カチオン性共重合体を含有する塗工層の支持体(或いは下層)への密着性を与えるほか、塗工層表面に強度、機械的安定性、耐水性を与える。このような(a)重合性ビニル単量体は、分子中に第3級アミノ基又は第4級アンモニウム塩基をもたない以外は、特に限定されるものではないが、具体例として例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、エチレン、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のようなハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パーサチン酸ビニル等のようなビニルエステル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリン、(メタ)アクリル酸ステアリン等のようなアルキル基の炭素数が1～18である(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸ジブチル等のようなマレイン酸エステル類、(メタ)アクリロニトリル等を例示できる。これらのビニル単量体は、単独で、または2種類以上の混合物として用いられる。これらのなかでも、特にスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のようなスチレン系単量体や(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、特にアルキル基の炭素数が1～4の範囲にある(メタ)アクリル酸アルキルエステル類が、得られるカチオン性共重合体の強度、機械的安定性、耐水性の点で好ましく用いられる。

【0013】分子中に第3級アミノ基又は第4級アンモニウム塩基を有するビニル単量体(b)は、分子内に第3級アミノ基又は第4級アンモニウム塩基と重合性ビニル基を含む重合性単量体であって、好ましい例として、例えば、一般式(I)を例示できる。

【0014】

【化3】



【0015】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示し、XはO(酸素原子)又はNH基を示し、R<sup>4</sup>は炭素数2～5のアルキレン基を示し、水酸基を置換基として有していてもよい。)で表されるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートおよびジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド類を挙げることができる。このようなジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類の具体例として、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。また、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド類の具体例として、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。

【0016】アミン単量体として上記以外にも、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等のようなジアルキルアミノアルキルビニルエーテル類や、その他、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン等のようなビニル基を有する複素環式化合物等も用いることが出来る。上述したアミン単量体は、単独で、または2種類以上の混合物が用いられるが、本発明においては、前記一般式(I)で表されるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類が、共重合の際の重合安定性や得られるカチオン性共重合体の耐水性の点で好ましく、特に、ジアルキルアミノ基におけるアルキル基の炭素数が1~4の範囲にあるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類が好ましく用いられる。また、2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドは、予めその第3級アミノ基が第4級アンモニウム塩化されていて、水溶性であるので、カチオン性ビニル単量体として好適に用いることができる。この様なアミン単量体はそのまま酸で中和することなく共重合に用いても良いが、好ましくはその一部または全部を適宜の酸で中和し、第4級塩として共重合に用い、得られた共重合体を、必要に応じて更に酸で中和してカチオン性共重合体とするのが好ましい。

【００１７】本発明においては、このようなカチオン性ビニル単量体は、単量体混合物中に、好ましくは０．５～２０重量％、より好ましくは１～１０重量％の範囲で用いられる。０．５重量％よりも少ないときは、得られるカチオン性共重合体のカチオン性が不十分であり、塗

工層中の微細シリカや必要に応じ配合するカチオン性樹脂等との混和性が不十分となる。20重量%を超えて多いと、共重合の際に重合安定性が悪く、凝集物の発生が多くなり、さらに得られる塗工層の耐水性が劣る。エチレン性不飽和シラン単量体(c)とは、分子中にエチレン性不飽和基を有するとともに、分子中にケイ素原子に結合した加水分解性基を有すると共に、分子中にケイ素原子に結合した加水分解性基を有するシラン化合物であって、具体例としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、アリルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノ)エチルー $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエチルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン等を挙げることができる。

【0018】このようなエチレン性不飽和シラン単量体は、前述した他の単量体と共重合する過程において、ケイ素原子に結合する加水分解性基の一部または全部が加水分解を受けてシラノール基を形成しており、塗工層中のシリカ微細粒子と反応し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ 結合（R：重合体成分）を起こし、結着力を高めることにより、今までにない表面強度の優れたインクジェット記録用紙を作成することができる。

【００１９】上記エチレン性不飽和シラン単量体は、単量体混合物中好ましくは０．５～２０重量％、好ましくは１～１０重量％の範囲で用いられる。０．５重量％よりも少ないときは、塗工層中の微細シリカとの結合力が弱くなり所望の表面強度が得られない。２０重量％を超えて多いと、得られる共重合体の成膜性が悪く、塗工層の光沢が不十分となる。さらにエチレン性不飽和シラン単量体は、高価であるのでコスト的にも不利となる。本発明のカチオン性共重合体は、上述した様な重合性ビニル単量体（Ａ）とカチオン性ビニル単量体（Ｂ）とエチ

レン性不飽和シラン単量体(C)とからなる単量体混合物を水性媒体中、乳化剤または分散剤の存在下または不存在下にて共重合させ、得られた共重合体を必要に応じて、更に酸で中和して、カチオン性共重合体のエマルジョンまたは水分散体として得ることができる。

【0020】前記単量体混合物の共重合の方法は特に限定されるものではなく、従来より知られている通常の方法によれば良い。尚、単量体混合物のカチオン性ビニル単量体を使用するため、乳化剤、分散剤を用いる場合、ノニオン性またはカチオン性のものが好ましい。また、共重合体粒子は、コア・シェル重合体からなる粒子であっても良い。この場合、シリカ微細粒子と反応し本発明の目的の優れた強度を発現させるシラノール基をシェル部に多く局在させることができるため、トータルのエチレン性不飽和性シラン単量体の量を低減させることができ、品質のバランスに優れたものが得られやすい。

【0021】記録層に対するカチオン性共重合体の配合量は、シリカ微細粒子に100重量部に対し、10~100重量部が好ましい。より好ましくは30~60重量部である。配合量が10重量部未満となると表面強度向上の効果が乏しい傾向が有り、100重量部を越えて用いると印字濃度、インク吸収性の低下などを引き起こす可能性が生じる。

【0022】記録層の樹脂として、上記のカチオン性共重合体以外の接着剤として水溶性樹脂(例えばポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白質類、でんぷん、カルボキシルメチルセルロースやメチルセルロース等のセルロース誘導体)、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、スチレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス等の水分散性樹脂、水性アクリル樹脂、水性ポリウレタン樹脂、水性ポリエステル樹脂等、その他一般に塗工紙分野で公知公用の各種接着剤を併用して使用することができる。

【0023】記録層(塗工層ともいう)には、上述したカチオン性共重合体以外にインク中の染料成分を定着させる目的で、カチオン性化合物を配合するのが好ましい。カチオン性化合物としては、カチオン性樹脂や低分子カチオン性化合物(例えばカチオン性界面活性剤等)が例示できる。印字濃度向上の効果の点ではカチオン性樹脂が好ましく、水溶性樹脂あるいはエマルジョンとして使用できる。更にカチオン性樹脂を架橋等の手段により不溶化し粒子状の形態としたカチオン性有機顔料としても使用できる。このようなカチオン性有機顔料は、カチオン性樹脂を重合する際、多官能性モノマーを共重合し架橋樹脂とする、あるいは反応性の官能基(水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アセトアセチル基等)を有するカチオン性樹脂に必要に応じて架橋剤を添加し、熱、

放射線等の手段により架橋樹脂としたものである。カチオン性化合物、特にカチオン性樹脂は接着剤としての役割を果たす場合もある。

【0024】カチオン性樹脂は下記のもので例示できる。具体的には、1) ポリエチレンポリアミンやポリプロピレンポリアミンなどのポリアルキレンポリアミン類またはその誘導体、2) 第2級アミン基や第3級アミン基や第4級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、3) ポリビニルアミン、ポリビニルアミン類、4) ジシアンジアミド-ホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カチオン樹脂、5) ジシアンジアミド-ジエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カチオン樹脂、6) エピクロロヒドリン-ジメチルアミン付加重合物、7) ジメチルジアリルアンモニウムクロライド-SO<sub>2</sub>共重合物、8) ジアリルアミン塩-SO<sub>2</sub>共重合物、9) ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、10) アリルアミン塩の重合物、11) ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩重合物、12) アクリルアミド-ジアリルアミン塩共重合物等のカチオン性化合物。カチオン性化合物は、さらに印字画像耐水性を向上させる効果も有する。

【0025】塗工層に配合するカチオン性化合物は顔料100重量部に対し、1~100重量部、より好ましくは5~50重量部の範囲で使用することができる。配合量が少ないと印字濃度向上の効果が得られにくく、多いと逆に印字濃度が低下したり、画像のニジミが発生する恐れもある。塗工層用塗工組成物中には白色度、粘度、流動性等を調節するために、一般の印刷用塗工紙やインクジェット用紙に使用されている顔料、消泡剤、着色剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、防腐剤及び分散剤、増粘剤等の各種助剤が適宜添加される。また、後述するような加熱した鏡面ドラムを用いるキャスト法やフィルム転写法(両者を含み、平滑な成形面を利用して上層を設ける方式をキャスト方式とする)を採用する場合、キャストドラムやフィルム等からの離型性を付与する目的で、離型剤を添加することができる。

【0026】本発明で用いる基材としては、特に限定されるものではなく、一般の塗工紙に使用される酸性紙、あるいは中性紙等の紙基材、各種合成樹脂フィルムシート、ラミネート紙等が適宜使用される。ただし後述するようなキャスト方式やフィルム転写法を採用する場合、透気性基材を使用するのが好ましく、紙基材または透気性を有する樹脂フィルムシート類を用いることができる。

【0027】紙基材は木材パルプと必要に応じて顔料を主成分として構成される。木材パルプは、各種化学パルプ、機械パルプ、再生パルプ等を使用することができ、これらのパルプは、紙力、抄紙適性等を調整するために、叩解機により叩解度を調整できる。パルプの叩解度(フリーネス)は特に限定しないが、一般に250~5

50ml (CSF: JIS P-8121) 程度である。顔料(填料)は不透明性等を付与したり、インク吸収性を調整する目的で配合し、炭酸カルシウム、焼成カオリン、シリカ、酸化チタン等が使用できる。この場合、配合量は1~20重量%程度が好ましい。多すぎると紙力が低下するおそれがある。助剤としてサイズ剤、定着剤、紙力増強剤、カチオン化剤、歩留り向上剤、染料、蛍光増白剤等を添加することができる。さらに、抄紙機のサイズプレス工程において、デンブン、ポリビニルアルコール、カチオン樹脂等を塗布・含浸させ、表面強度、サイズ度等を調整できる。サイズ度は1~200秒程度が好ましい。サイズ度が低いと、塗工時に皺が発生する等操業上問題となる場合があり、高いとインク吸収性が低下したり、インクの裏抜けが発生したり印字後のカールやコックリングが著しくなる場合がある。基材の坪量は、特に限定されないが、20~400g/m<sup>2</sup>程度である。

【0028】基材上には、直接本発明による記録層を設けてもよいが、インクの吸収容量、吸収速度を高める目的で、下塗り層である記録層を1層以上設けるのが好ましい。基材上に設けられる下塗り層は、顔料と接着剤を主成分として構成される。下塗り層中の顔料は、カオリン、クレー、焼成クレー、非晶質シリカ(無定形シリカともいう)、合成非晶質シリカ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、アルミナ、コロイダルシリカ、ゼオライト、合成ゼオライト、セピオライト、スメクタイト、合成スメクタイト、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻土、スチレン系プラスチックピグメント、ハイドロタルサイト、尿素樹脂系プラスチックピグメント、ベンゾグアナミン系プラスチックピグメント等、一般塗工紙製造分野で公知公用の各種顔料が1種もしくはそれ以上、併用することが出来る。これらの中でも、インク吸収性の高い無定形シリカ、アルミナ、ゼオライトを主成分として使用するのが好ましい。

【0029】下塗り層接着剤としては、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類、澱粉や酸化澱粉等の各種澱粉類、ポリビニルアルコール、カチオン性ポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、カルボキシメチルセルロースやメチルセルロース等のセルロース誘導体等の水溶性樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス等の疎水性樹脂、等一般に塗工紙用として用いられている従来公知の接着剤が単独、あるいは併用して用いられる。顔料と接着剤の配合割合は、その種類にもよるが、一般に顔料100重量部に対し接着剤1~100重量部、好ましくは

2~50重量部の範囲で調節される。その他、一般塗工紙の製造において使用される分散剤、増粘剤、消泡剤、帯電防止剤、防腐剤等の各種助剤が適宜添加される。下塗り層中には蛍光染料、着色剤を添加することもできる。

【0030】下塗り層の記録層中には、インクジェット記録用インク中の染料成分を定着する目的で、カチオン性化合物を配合することもできる。ただし、インク染料は下塗り層上に設ける上層の記録層にできるだけ定着させた方が、印字(記録)濃度が高くなるため好ましく、このためには、下塗り層中よりも上層中にカチオン性化合物を多く配合するのが好ましい。更に好ましくは、上層のみにカチオン性化合物を配合し、下塗り層中にはカチオン性化合物が実質的に存在しないのが良い。実質的に存在しないとは、カチオン性界面活性剤等を助剤的に微量添加することは除外される。上層のみにカチオン性化合物を配合し、下塗り層中にはカチオン性化合物が実質的に存在しない場合に、上層を設けた際の光沢が最も発現し易い。下塗り層中には、コロイダルシリカとエチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合させてなる重合体樹脂との複合体を配合すると、上層を設けた際の光沢がより発揮される。この理由は必ずしも明らかではないが、前記複合体の存在が、下塗り層のインク吸収性を維持したまま、上層用塗工組成物の下塗り層への浸透を抑制するためと推定される。更にその理由は不明であるがキャスト方式により上層を設けた場合のキャストドラムからの離型性が向上する傾向がある。

【0031】エチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合させてなる重合体樹脂としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等のアルキル基炭素数が1~18個のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のアルキル基炭素数が1~18個のメタクリル酸エステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、エチレン、ブタジエン等のエチレン性モノマーを重合して得られる重合体が挙げられる。

【0032】後述する加熱した鏡面ドラムを用いるキャスト法により上層の光沢性を高める態様においては、上記の(共)重合体成分のT<sub>g</sub>(ガラス転移点)は40℃以上が好ましく、50~100℃の範囲がより望ましい。T<sub>g</sub>が低いと乾燥の際に成膜が進みすぎるとか、インクの吸収が遅くなりにじみが発生する場合が生じる。なお、重合体は、必要に応じて2種類以上のエチレ



ン性モノマーを併用した共重合体であっても良いし、さらに、これら重合体あるいは共重合体の置換誘導体でも良い。因みに、置換誘導体としては、例えばカルボキシル基化したもの、またはそれをアルカリ反応性にしたもの等が例示される。

【0033】上記重合体樹脂はコロイダルシリカと複合化することもできる。上記のエチレン性モノマーをシランカップリング剤等とコロイダルシリカの存在下で重合させ、 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ 結合（R：重合体成分）によって複合体にする、あるいは必要に応じシラノール基等で変性した重合体樹脂とコロイダルシリカを反応させ、 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ 結合（R：重合体成分）によって複合体にする方法が挙げられる。上記材料をもって構成される下塗り層用組成物は、一般に固形分濃度を5～50重量%程度に調整し、紙基材上に乾燥重量で2～100g/m<sup>2</sup>、好ましくは5～50g/m<sup>2</sup>程度、更に好ましくは10～20g/m<sup>2</sup>程度になるように塗工する。塗工量が少ないと、インク吸収性が劣ったり、表層を設けた際に光沢が十分に出来なかったりする場合があり、多いと、印字濃度が低下したり、塗工層の強度が低下し粉落ちや傷が付き易くなる場合がある。下塗り層用組成物は、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラシコーター、チャンプレックスコーター、バーコーター、リップコーター、グラビアコーター、カーテンコーター等の各種公知公用の塗工装置により塗工、乾燥される。さらに、必要に応じて記録層の乾燥後にスーパーキャレンダー、ブラシ掛け等の平滑化処理を施すこともできる。

【0034】前述した上層用塗工液を基材上または下塗り層上に塗工する場合、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラシコーター、チャンプレックスコーター、バーコーター、グラビアコーター等の各種公知の塗工装置が使用できる。上層の塗工量は、乾燥固形分で1～30g/m<sup>2</sup>、好ましくは1.5～20g/m<sup>2</sup>、より好ましくは、3～15g/m<sup>2</sup>である。ここで、1g/m<sup>2</sup>未満では印字濃度や光沢が十分に出来ない場合があり、30g/m<sup>2</sup>を越えて多いと効果は飽和し、乾燥に負担がかかり操作性が低下する恐れがある。記録層の光沢性を高めると銀塩写真にも相当する記録濃度、画像品位が得られる。上層用塗工液を基材上または下塗り層上に塗工し乾燥した後、スーパーキャレンダー等による平滑化処理により、光沢を付与することもできる。高い光沢と優れたインクジェット記録適性を付与するには、後述するキャスト方式やフィルム転写法を採用するのが好ましい。

【0035】キャスト方式とは、塗工層を、平滑性を有するキャストドラム（鏡面仕上げした金属、プラスチック、ガラス等のドラム）、鏡面仕上げした金属板、プラスチックシートやフィルム、ガラス板等上で乾燥し、平滑面を塗工層上に写し取ることにより、平滑で光沢のあ

る塗工層表面を得る方式である。この中で加熱した鏡面ドラムを利用するキャスト法により上層を設ける方法としては、①上記の上層用塗工液を基材上または下塗り層上に塗工して、該塗工層が湿潤状態にある間に加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げる方法（ウェットキャスト法）、②一旦乾燥後再湿潤した後加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げる方法（リウェットキャスト法）あるいは③ゲル化キャスト法等が例示できる。また④加熱された鏡面ドラムに直接上層用塗工液を塗工した後、基材若しくは基材上に設けた下塗り層面に圧接、乾燥して仕上げる方法（プレキャスト法）も採用することができる。

【0036】加熱された鏡面ドラムの温度は例えば50～150℃、好ましくは70～120℃である。さらに、キャスト方式として、フィルム転写方式を採用することもできる。フィルム転写方式とは、（イ）上記の塗工層用塗工液を基材上または下塗り層上に塗工して、該塗工層が湿潤状態にある間に平滑なフィルムやシートを重ね、乾燥した後平滑なフィルムやシートを剥離して仕上げる方法、あるいは（ロ）平滑なフィルムやシート上に塗工液を塗工して、塗工層（記録層）あるいは、貼り合せようとする基材面または下塗り層面がある程度湿潤状態にある間に、基材に圧接し、乾燥した後平滑なフィルムやシートを剥離して仕上げる方法である。フィルム転写法に比べ、加熱した鏡面ドラムを用いるキャスト法のほうが、表面平滑性に優れる傾向があり、生産性やコストの点で有利である場合が多い。

【0037】加熱した鏡面ドラムを用いるキャスト法による場合、上記の上層用塗工液を基材上または基材に設けた下塗り層上に塗工して、この塗工層をある程度乾燥し、半乾燥の状態にある間に、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げると、均一な塗工層が形成されやすく、印字濃度が高く、光沢の優れた上層が得られ易いため特に好ましい。ここで半乾燥とは、塗工層の流動性はほとんど無くなっているが、水分は多く含んでいる状態を意味し、塗工層絶乾重量に対して20～400%（即ち塗工層の絶乾重量100重量部に対し20～400重量部の水分を含む）程度とするのが好ましく、より好ましくは50～200%の範囲で調整される。水分が少ないと鏡面ドラム（キャストドラム）に圧接した際の鏡面の転写が不十分となり、十分に光沢が発揮されにくい。多いと鏡面ドラムに圧接した際、塗工層が押しつぶされ均一で十分な塗工量の塗工層が得られず、印字濃度や光沢が不十分となり易い。さらに、塗工層が鏡面ドラムに転移付着して光沢が低下したり、鏡面ドラムが汚れて作業上問題となるおそれが生じる。

【0038】本発明の塗工層（上層）用塗工液を基材上または基材に設けた下塗り層上に塗工して、下塗り層が湿潤状態にある間に加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げる場合、均一で十分な塗工量の塗工層を得る

目的で、上層用塗工液の不動態を促進する方法を採ることできる。この方法としては例えば、(1) 基材中または下塗り層中に上層用塗工液の不動態を促進する様なゲル化剤を配合しておく、(2) 基材上または下塗り層上に上層用塗工液の不動態を促進する様なゲル化剤を塗工・含浸させる、(3) 上層用塗工液を塗工した後、上層用塗工液の不動態を促進する様なゲル化剤を表面に塗工・含浸させる、(4) 上層用塗工液中に塗工液が乾燥する過程で不動態が促進されるようなゲル化剤を配合しておくことが挙げられる。この様なゲル化剤としては、上層用塗工液中の接着剤の架橋剤であるほう酸、ぎ酸等およびそれらの塩、アルデヒド化合物、エポキシ化合物等が挙げられる。上層用塗工組成物と同様の組成物を、基材上または下塗り層上に塗工し乾燥または半乾燥した後、該塗工層上にさらに上層用組成物を塗工し、キャストドラム上で乾燥することもできる。上層をキャスト仕上げにより設けた後で、さらにスーパーカレンダー等により平滑化処理を行うこともできる。

#### 【0039】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、例中の部および％は特に断らない限り、それぞれ重量部および重量％を示す。

「紙基材の作製」木材パルプ(LBKP; ろ水度500 ml CSF) 100部、焼成カオリン(商品名: アンシレックス、エンゲルハード&ミネラルズ社) 9部、市販サイズ剤0.05部、硫酸バンド1.5部、湿潤紙力剤0.5部、澱粉0.75部よりなる製紙材料を使用し、長網抄紙機にて坪量120 g/m<sup>2</sup>の紙基材を製造した。この紙基材のステキヒトサイズ度は10秒であった。本発明の実施例、比較例ではすべてこの紙基材を用いた。

#### 「カチオン性共重合体の製造」

〔カチオン性共重合体A〕 脱イオン水60部を70℃に昇温し、重合開始剤0.2部を加えた。次に脱イオン水40部、カチオン性乳化剤(塩化ステアリルトリメチルアンモニウム)0.5部、ノニオン性乳化剤(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)2部及び酢酸1部からなる混合物に、メタクリル酸メチル30部、アクリル酸ブチル60部、メタクリル酸ジメチルアミノエチル(ライトエステルDM; 共栄社化学(株)製)5部、ビニルトリメトキシシラン(KBM-503; 信越化学工業(株)製)5部よりなる単量体混合物(乳化混合物)を連続的に3時間かけて滴下した。その後反応混合物の温度を70℃に2時間保持して重合を終了させた。この後反応混合物を室温まで冷却した後、塩酸でpHを5に調整して、カチオン性共重合体エマルジョンを得た。

【0040】〔カチオン性共重合体B〕 脱イオン水100部にカチオン性ポリマー(2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロ

イドとアクリルアミドの共重合体)5部を加え70℃に昇温して溶解し、重合開始剤を0.2部加えた。これにカチオン性共重合体Aと同様の単量体混合物を乳化剤を用いることなく3時間かけて滴下した。この後、カチオン性共重合体Aと同様に処理してソープフリー型のカチオン性共重合体エマルジョンを得た。

【0041】〔カチオン性共重合体C〕 カチオン性共重合体Aと同様にして、メタクリル酸メチル30部、アクリル酸ブチル60部、ビニルトリメチルアンモニウムクロライド(ブレンマーQA; 日本油脂(株)製)5部、ビニルトリメトキシシラン(KBM-503; 信越化学工業(株)製)5部を用いてカチオン性共重合体エマルジョンを得た。

〔カチオン性共重合体D〕 カチオン性共重合体Aと同様にして、アクリル酸ブチル60部、スチレン30部、メタクリル酸ジメチルアミノブチル(ライトエステルDM; 共栄社化学(株)製)5部、ビニルトリメトキシシラン(KBM-503; 信越化学工業(株)製)5部を用いてカチオン性共重合体エマルジョンを得た。

〔カチオン性共重合体E〕 脱イオン水40部を80℃に昇温し、重合開始剤0.2部を加え、この中に、脱イオン水20部、カチオン性乳化剤(塩化ステアリルトリメチルアンモニウム)0.4部との混合物に、アクリル酸エチル38部、メタクリル酸ジメチルアミノブチル(ライトエステルDM; 共栄社化学(株)製)1部、ビニルトリメトキシシラン(KBM-503; 信越化学工業(株)製)1部を加えて調製した単量体混合物を連続的に1時間かけて滴下し更に1時間放置後冷却し、親水性シード粒子エマルジョンを調製した。次いで、50℃の温度にてこのシード粒子エマルジョンにスチレン6部に重合開始剤0.6部を溶解させた単量体溶液を添加し、30分50℃で攪拌して、シード粒子に吸収させた。続いて80℃まで昇温し重合を開始させ20分反応させた。ついで予め脱イオン水40部とカチオン性乳化剤(塩化ステアリルトリメチルアンモニウム)0.6部との混合物にスチレン54部を攪拌下に加えて調製したスチレンの乳化物を連続的に3時間かけて滴下し、この後80℃で2時間放置し、スチレン重合体をコアとし、アクリル酸エチル、ビニルトリメトキシシラン、メタクリル酸ジメチルアミノエチルからなる共重合体をシェル層とするカチオン性コア・シェル重合体のエマルジョンを得た。

#### 【0042】「シリカ微細粒子の調製」

〔シリカ微細粒子A〕 合成無定型シリカ(トクヤマ社製、商品名: ファインシールX-45、2次粒子径4.5 μm、1次粒子径15 nm)の水分散液を用い、圧力式ホモジナイザー(SMT社製、商品名: 超高压式ホモジナイザーGM-1)を用いて粉碎の操作を繰り返した(加圧500 kg/cm<sup>2</sup>)。処理後の分散液中のシリカの平均2次粒子径は50 nm、固形分濃度は12%であった(一次粒子径は15 nmのまま)。

「シリカ微細粒子とカチオン性化合物の混合」以下の実施例、比較例で、上記したシリカ微細粒子Aとカチオン性化合物を混合する際は、両者を混合分散して一旦シリカを凝集させた後、さらに圧力式ホモジナイザー（SMT社製、商品名：超高压式ホモジナイザーGM-1）を用いて粉碎し（加圧500kg/cm<sup>2</sup>）、分散液中のシリカの平均2次粒子径が、もとのシリカ微細粒子の平均2次粒子径50nmになるまで処理した（一次粒子径はそのまま）。

#### 【0043】実施例1

紙基材上に、下記下塗り層用塗工液を、乾燥重量で12g/m<sup>2</sup>になるように、エアナイフコーターで塗工、乾燥した。次に、下記上層用塗工液を、上記の下塗り層上にエアナイフコーターで塗工し、冷風で20秒乾燥し半乾燥状態にした後（塗工層絶乾量に対する水分率150%）、表面温度が90℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。このときの上層の塗工量は固形分重量で、5g/m<sup>2</sup>であった。

〔下塗り層用塗工液〕（固形分濃度17%、部は固形分重量部を示す。）

合成無定型シリカ（ファインシールX-60；トクヤマ製、平均2次粒子径6.0μm、一次粒子径15nm）80部、ゼオライト（トヨビルダー；トーソー製、平均粒子径1.5μm）20部、シリル変性ポリビニルアルコール（R1130；クラレ製）20部、ガラス転移点75℃のステレン-2メチルヘキシルアクリレート共重合体と粒子径30nmのコロイダルシリカとの複合体エマルジョン（共重合体とコロイダルシリカは重量比で40：60、エマルジョンの粒子径は80nm）40部、蛍光染料（WhitexBPSH；住友化学製）2部。

【0044】〔上層用塗工液〕（固形分濃度12%、部は固形分重量部を示す）

シリカ微細粒子A100部、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド-アクリルアミド共重合体（PAS-J-81；日東紡績社製）10部、カチオン樹脂（PAA-HCL-3L；日東紡績社製、ポリアリルアミン）5部、カチオン樹脂（CP-91；センカ製、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）5部、カチオン性共重合体A60部、離型剤（ペルトールN-856；近代化学工業製、ポリエチレンワックス）10部。

#### 【0045】実施例2

実施例1で用いた表層用塗工液において、カチオン性共重合体Aの部数を60部から30部に変更した以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 実施例3

実施例1で用いた表層用塗工液において、カチオン性共重合体Aの部数を60部から100部に変更した以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット

記録用紙を得た。

#### 【0046】実施例4

上層用塗工液においてカチオン性共重合体Bを使用した以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 実施例5

上層用塗工液においてカチオン性共重合体Cを使用した以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 実施例6

上層用塗工液においてカチオン性共重合体Dを使用した以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 【0047】実施例7

上層用塗工液においてカチオン性共重合体Eを使用した以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 実施例8

実施例1で用いた表層用塗工液において、シリカ微細粒子Aの2次粒子径を50nmから200nmに変更した以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 比較例1

実施例1で用いた上層用塗工液において、カチオン性共重合体をポリビニルアルコール（R-140H；クラレ製）に変更した以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 比較例2

実施例1で用いた上層用塗工液において、カチオン性共重合体をシラノール基を有しないカチオン性ポリウレタン樹脂（F-8564D；第一工業化学製）30部配合に変更した以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 比較例3

比較例2において、カチオン性ポリウレタン樹脂（F-8564D；第一工業化学製）の配合を60部に変更した以外は、比較例2と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 【0048】比較例4

実施例1で用いた表層用塗工液において、カチオン性共重合体をシラノール基を有しないカチオン性アクリル酸エステル共重合体樹脂（ポリゾールAE802；昭和高分子製）に変更した以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 比較例5

実施例1で用いた表層用塗工液において、シリカ微細粒子Aの2次粒子径を圧力ホモジナイザーの処理条件を変えて600nmに変更した以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 比較例6

実施例 1 で用いた表層用塗工液において、シリカ微細粒子 A を無粉砕物（粒子径  $4.5 \mu\text{m}$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 【0049】実施例 9

紙基材上に実施例 1 と同様の下塗り層用塗工液を、乾燥重量で  $12 \text{ g/m}^2$  になるように、エアナイフコーターで塗工、乾燥した。次に、実施例 1 で用いた上層用塗工液を、上記の下塗り層上にエアナイフコーターで塗工し、乾燥後、熱スーパーキャレンダーを圧力  $50 \text{ K g}$  で 2 回行ない仕上げた光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。この時の上層の塗工量は固形分重量で  $5 \text{ g/m}^2$  であった。

#### 【0050】実施例 10

紙基材上に直接、実施例 1 で用いた表層用塗工液を、エアナイフコーターで塗工し、冷風で 20 秒乾燥し半乾燥状態にした後、表面温度が  $90^\circ\text{C}$  の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。このときの塗工量は固形分重量で、 $5 \text{ g/m}^2$  であった。

#### 【0051】比較例 7

実施例 1 において、下塗り層まで設けたものを用いた。  
（上層を設けてない）

#### 比較例 8

実施例 1 で用いた原紙をそのまま用いた。

#### 比較例 9

実施例 1 で用いた表層用塗工液において、シリカ微細粒子 A をコロイダルシリカ（日産化学工業株式会社製、商品名スノーテックス O、粒子径  $10 \sim 20 \text{ nm}$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

【0052】このようにして得られたインクジェット記録用紙の表面強度、インクジェット記録適性および白紙光沢を下記に示す方法で評価し、表 1 にまとめて示した。

【表面強度】JIS-L0849 に定められた摩擦試験機 II 型（学振型）を用い（摩擦荷重  $200 \text{ g}$ ）、摩擦子に黒画用紙を貼り付け、インクジェット記録用紙の光沢面上を 5 回往復擦過し、黒画用紙上の紙粉付着部の目視により、表面強度を次の基準で判定した。

○：黒画用紙に若干紙粉が付着する程度であり、表面強度が高い。

○-：黒画用紙に紙粉が付着するが、問題とまらないレベル。

×：黒画用紙にかなり紙粉が付着し、表面強度が著しく弱い。

【0053】【光沢度】JIS-P8142 に準じて白紙部の  $75^\circ\text{C}$  光沢を測定した。

【目視光沢感】光沢感を目視により評価。

○：優れる。

○-：やや劣る。

△：劣る。

×：光沢感が全く無い。

【インクジェット記録適性】インクジェットプリンター BJC420J（キヤノン（株）製、フォトインクカートリッジ BC-22e を使用）を用いて印字を行なった。（ベタ印字部の均一性）シアンインクとマゼンタインクの 2 色混合のベタ印字部の印字ムラ（濃淡ムラ）を目視にて評価した。

○：印字ムラは見られず良好なレベル。

○-：印字ムラがややあり、実用上やや問題となるレベル。

×：印字ムラが著しく、実用上重大な問題となるレベル。

【0054】（印字ニジミ）ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの各色インクのベタ印字部を境界部が互いに接するように印字し、境界でのニジミを目視にて評価した。

○：ニジミは見られず良好なレベル。

△：ニジミがややあり、実用上やや問題となるレベル。

×：ニジミはが著しく、実用上重大な問題となるレベル。

（インクジェット記録後の印字濃度）黒ベタ印字部の印字濃度をマクベス RD-914 で測定。

【0055】【総合評価】印字品位、光沢、表面強度を総合的に評価。

5：非常に優れる。

4：優れる。

3：普通。

2：やや劣る。

1：劣る。

【0056】

【表 1】

	表面 強度	光 沢 度	目 視 光 沢 感	インクジェット記録適性			総合 評価
				ヘタ均一性	にじみ	印字濃度	
実施例 1	○	6.5	○	○	○	2.0	5
実施例 2	○-	6.2	○	○	○	2.2	4
実施例 3	○	7.5	○	○-	○	1.9	4
実施例 4	○	6.7	○	○	○	2.0	5
実施例 5	○	6.5	○	○	○	2.0	5
実施例 6	○	6.6	○	○	○	2.0	5
実施例 7	○	6.7	○	○	○	2.0	5
実施例 8	○	6.0	○	○	○	1.9	4
比較例 1	○	7.5	○	×	×	1.7	1
比較例 2	×	5.3	○	○	○	2.3	2
比較例 3	○-	6.3	○	○	△	1.9	2
比較例 4	×	6.4	○	○	○	1.7	2
比較例 5	○	4.8	○	○	○	1.6	2
比較例 6	○	4.0	○	○	○	1.5	2
実施例 9	○	3.5	○-	○	○	1.9	3
実施例 10	○	6.0	○	○	○-	1.8	3
比較例 7	○-	5	×	○-	△	1.2	1
比較例 8	○	7	×	×	△	0.8	1

【0057】

【発明の効果】実施例1～8と比較例1～6を比較して明らかなように、本発明で規定するカチオン性共重合体およびシリカ微細粒子を含有する塗工層を設けたインクジェット記録用紙は、優れたインクジェット記録適性および光沢を有する。また、実施例1と実施例9を比較す

ると、キャスト方式で上層を形成した場合の方がより品質（光沢、印字濃度等）に優れることがわかる。実施例1と実施例10を比較すると、下塗り層を設けた場合の方がより品質（にじみ、印字濃度等）に優れることがわかる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06  
 2H086 BA16 BA33 BA34 BA45  
 4L055 AG18 AG28 AG62 AG63 AG64  
 AG65 AG71 AG73 AG89 AG94  
 AG98 AH50 AJ04 BE09 EA16  
 EA30 EA32 FA12 FA13 GA09  
 GA20